# مطالعه‌ی رفتار خوردگی دیرگدازهای منیزیا کرومیتی تحت تأثیر کلینکر سیمان*

(یادداشت پژوهشی)

محمدرضا سائری [۱]		ساسان اطرج [۲]		زیارتعلی نعمتی [۳]


## چکیده

*دیرگدازهای منیزیا کرومیتی از جمله مهم‌ترین دیرگدازهایی هستند که در کوره‌های دوّار تولید سیمان به‌کار می‌رود. در تحقیق حاضر، رفتار خوردگی این دیرگدازها تحت تأثیر کلینکر بررسی شده است. ابتدا نمونه‌هایی از جنس این دیرگداز در تماس با کلینکر در دمای ۱٤٥٠ $^{o}$C به‌مدت ۳ ساعت حرارت داده شدند. سپس سطح خورده شده‌ی آن‌ها مورد مطالعه شد. برای تحلیل‌های فازی از روش XRD و برای بررسی‌های ریزساختاری از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به ملحقات تحلیل EDX استفاده شد. نتایج به‌دست آمده نشان دادند که حرارت دادن دیرگداز منیزیا کرومیتی به‌همراه کلینکر، باعث بروز تغییرات ترکیب شیمیایی (میزان اکسیدها) در لایه‌های سطح آجر می‌شود. با توجه به نتایج به‌دست آمده در این تحقیق، اثر تخریبی کلینکر بر روی دیرگدازهای منیزیا کرومیتی به نفوذ فازهای مذاب در آن‌ها از میان مرز دانه‌ها و حفره‌های موجود در لایه‌های سطحی آن‌ها نسبت داده شد.*


**واژه‌های کلیدی** منیزیا کرومیتی، دیرگداز ،خوردگی، کوره‌های دوّار، کلینکر سیمان.

# Study of Corrosion Behavior of $MgO-Cr_2O_3$ Refractories under the Influence of Cement Clinker

M. R. Saeri		S. Otroj		Z. A. Nemati


## Abstract

*The $MgO-Cr_2O_3$ refractories are amongst the most important refractory materials that are used in rotary furnaces in the cement production line. In this research, the corrosion behavior of these refractories was studies under the influence of clinker. A number of refractory samples with clinker were first heated at 1450°C for 3 hours. The samples' cross section were then examined. The XRD technique was used for the phase analysis and the scanning electron microscope (SEM) equipped with the EDX facility was employed for the microstructural analysis. The results showed that the chemical composition (the amounts of oxides) was changed in the brick's surface layers when the $MgO-Cr_2O_3$ refractory material with the clinker was heated. In addition, the detrimental effect of clinker on the $MgO-Cr_2O_3$ refractories was attributed to the diffusion of the liquid phases through the grain boundaries and the pores which were present in their surface layers.*


**Key Words** $MgO-Cr_2O_3$, Refractory, Corrosion, Rotary Furnaces, Cement Clinker.

---

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۸۷/۹/۳ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۸۹/٦/۳۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) عهده‌دار مکاتبات: استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهرکرد

(۲) استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهرکرد

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

## مقدمه

دیرگدازهای منیزیا کرومیتی که استفاده از آن‌ها از سال ۱۹۵۰ میلادی متداول شده است، عموماً دارای پیوند سیلیکاتی (Silicate bonded) هستند. مواد اصلی تشکیل دهنده‌ی آجرهای ساخته شده از این نوع دیرگدازها، نوعی از اکسید منیزیم به نام پریکلاز (Periclase) و مواد حاوی اکسید کروم هستند. بسته به نسبت اکسید کلسیم به اکسید سیلیسیم (C/S) ($CaO/SiO_2$) در این دیرگدازها، پیوند اتصالی افزون بر سیلیکات‌های کلسیم ناپایدار، از سیلیکات‌های منیزیم-کلسیم با نقطه‌ی ذوب نسبتاً پایین تشکیل می‌شود. اگرچه این دیرگدازها به‌دلیل وجود فازهای سیلیکاتی در برابر نفوذ فازهای مذاب مقاوم هستند، امّا به‌علت تجزیه و تبخیر این پیوندهای سیلیکاتی به‌ویژه در نواحی گرم کوره در شرایط احیایی، افزون بر کاهش استحکام آجر درصد سیلیس را در بخش‌های سردتر آن بالا می‌برند. ساختار این دسته از آجرها از دو نوع ماده با دانه‌بندی درشت و ریز تشکیل یافته است، و بخش عمده‌ای از واکنش‌های شیمیایی در نواحی ریزدانه به‌دلیل زیاد بودن سطح مخصوص آن‌ها انجام گرفته و بخشی نیز بر روی دانه‌بندی درشت به وقوع می‌پیوندد. سیلیس و آهک موجود در این آجرها دو جزء مهم در تشکیل پیوند بین ذرات هستند، و نشان داده شده است که به‌دلیل ایجاد اثرات نامطلوب بر پایداری حرارتی مجموع اکسیدهای آهک و سیلیس در آن‌ها می‌باید از ۵ درصد کم‌تر باشد [۱،2].

مواد اولیه در صنعت سیمان پس از انجام فرایندهای آماده‌سازی، در داخل کوره‌ی دوار حرارت داده می‌شوند. برای تولید سیمان هیدرولیکی معمولی پرتلند (Portland cement)، سنگ آهک و رس‌های آهکی شیل (Shale) به‌همراه چند ماده‌ی دیگر مانند ماسه‌ی کوارتز (Quartz sand) و سنگ آهن به‌شکل یک مخلوط آب‌دار به درون کوره‌ها ریخته می‌شوند. کلینکر (Clinker) و یا مواد تشکیل دهنده‌ی سیمان، محصول خروجی آن می‌باشد [3].

بررسی علت خوردگی دیرگدازهای مصرفی در کوره‌های دوار تولید سیمان به این دلیل اهمیت دارد که ۷۵ درصد از موارد ایجاد توقف در کارخانه‌های تولید سیمان به انجام تعمیرات لازم بر روی این دیرگدازها مربوط می‌شود [5]. در کوره‌های دوار سیمان، از آجرهای دیرگداز مختلفی استفاده می‌شود که همگی در معرض فرسایش و خوردگی قرار دارند. آجرهای دیرگداز مصرفی در منطقه‌ی گرم کوره‌های دوار به‌دلیل شرایط سخت کاری نظیر وقوع واکنش‌های شیمیایی در دمای بالا، موقعیت سخت‌تر و شدیدتری را تجربه می‌کنند. آجرهای منیزیا- کرومیتی یکی از مواد دیرگداز هستند که با داشتن ویژگی‌هایی مانند پایداری خوب در محیط قلیایی، و نیز مقاومت خوب در برابر سایش، تنش‌های مکانیکی و حرارتی، و ضریب انتقال حرارت کم، گزینه‌ی مناسبی برای این کاربرد هستند [۱،4،٦].

با بررسی اثرات خورندگی محیط‌های کاربردی و ارائه‌ی سازوکارهای مرتبط خوردگی، ویژگی‌های دیرگدازها بهبود می‌یابند. تحقیقات انجام گرفته در مورد تأثیر سرباره‌ی فولادسازی بر روی دیرگدازهای منیزیا کروماتی بیش از سایر انواع آن‌ها بوده است [7,10]. معمولاً از دو روش برای ارزیابی خوردگی این دیرگدازها استفاده شده است. یکی از این روش‌ها، بررسی دیرگدازها به شکل آجرهای مصرفی در شرایط عملی می‌باشد. به‌عنوان نمونه، بررسی‌های قبلی محققین در این زمینه بر مبنای بررسی تغییرات ایجاد شده بر روی آجرهای مصرفی در تماس با کلینکر درون کوره‌های دوار بوده است [4،٦]. افزون بر این، یوآن و همکاران خوردگی این دیرگدازها را در فصل

مشترک سرباره و فلز مذاب بررسی کرده‌اند [7]. اگرچه استفاده از این روش نشان‌گر اثرات خوردگی در شرایط کاری و واقعی است، امّا از آنجا که فرسایش و خوردگی از عوامل متعددی تأثیر می‌پذیرد، بررسی و ارائه‌ی سازوکاری مشخص و مستدل برای آن دشوار است. روش دیگر، استفاده از روش‌های آزمایشگاهی است که در آن با حذف عوامل کنترل نشده و در شرایط دمایی و شیمیایی کنترل شده، خوردگی دیرگداز بررسی می‌شود. تحقیقات در زمینه‌ی دیرگدازهای منیزیا کرومیتی بیش‌تر در مورد اثرات سرباره بوده است [8,11]. به‌عنوان مثال، یوآن و همکاران با بررسی‌های XRD ، SEM و TEM اثرات خوردگی سرباره‌ی فولادسازی را بر روی این نوع دیرگداز در دمای ۱٦۵۰ ºC مطالعه کرده‌اند [8,9]. در پژوهشی مشابه توسط جونز، خوردگی این نوع دیرگداز توسط سرباره با استفاده از کوره‌ی ریزموج (Microwave furnace) و با بررسی آزمایشگاهی SEM و EPMA-EDX سطح آجر بررسی شده است [10].

در این تحقیق و در ادامه‌ی بررسی‌های قبلی به کمک روش بررسی آجرهای استفاده شده در صنعت سیمان [4،٦]، از روش آزمایشگاهی به‌گونه‌ای که در ادامه توضیح داده خواهد شد، استفاده شده است.

## روش تحقیق

ابتدا نمونه‌ای از کلینکر موجود در یکی از کارخانه‌های سیمان کشور تهیه شد. کلینکر سیمان مورد استفاده در این تحقیق، ماده‌ی خروجی کوره‌ی سیمان این کارخانه بوده است. ترکیب شیمیایی این ماده در جدول (۱) ارائه شده است.

برای بررسی‌های خوردگی، نمونه‌ای از آجرهای منیزیا کرومیتی که در ناحیه‌ی پخت سیمان کوره‌ی دوار به‌کار می‌روند، انتخاب شد. ترکیب شیمیایی این آجرها در جدول (۲) آمده است.

با توجه به این‌که انجام آزمون خوردگی نسوز به‌روش استاتیکی و دینامیکی بیش‌تر تابعی از شرایط و امکانات موجود می‌باشد، محققان در این زمینه از روش‌های گوناگونی با توجه به شرایط کارکرد مواد نسوز استفاده کرده‌اند [7,13]. بنابراین، با بررسی این روش‌ها و با در نظر گرفتن محدودیت‌های مالی برای انجام آزمون دینامیکی خوردگی، تنها آزمون خوردگی استاتیکی با شرایطی که در ادامه خواهد آمد انجام گرفت. ابتدا با استفاده از تیغه‌ی الماسی نمونه‌هایی از آجرهای منیزیا کرومیتی به ابعاد ۸۰×۸۰×٦۵ mm بریده شد، و سپس حفره‌ای استوانه‌ای شکل به قطر ٤ mm و ارتفاع ۳۵ mm در وسط آن‌ها ایجاد شد. پس از آن، ۵۰ گرم ماده‌ی کلینکر با کوبش درون حفره‌ها قرار داده شد. مرحله‌ی کوبش به میزانی انجام شد که پیوستگی ظاهری خوبی در نمونه بین کلینکر و نسوز برقرار شده و تأثیر این عامل در تکرارپذیری آزمون‌ها خللی ایجاد نکند. با این روش نمونه‌سازی که در تحقیقات خوردگی نسوزها کاربرد زیادی دارد، نمونه‌هایی به اصطلاح فشرده شده با دست (Jones) تولید می‌شود [14,15]. سپس بوته‌ی ساخته شده بر روی یک صفحه‌ی دیرگداز آلومینیایی قرار داده شد و یک صفحه‌ی دیرگداز دیگر بر روی دهانه‌ی باز آن قرار گرفت تا به‌این وسیله بخارهای ایجاد شده از تبخیر مواد کلینکر، مواد قلیایی و دیگر مواد فرار درون حفره‌ی آجر باقی مانده و خوردگی شدت یابد. مجموعه‌ی فوق در یک کوره‌ی الکتریکی با سرعت گرمایش ۵ ºC/min به دمای ۱٤۵۰ ºC رسیده و به‌مدت ۳ ساعت در این دما نگه داشته شد. نمونه‌ها پس از رسیدن دمای کوره به دمای محیط از آن خارج شده و پس از برش عرضی آن‌ها و پولیش سطوح به دست آمده، برای بررسی و مطالعه آماده شدند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی کلینکر مورد استفاده در آزمون‌ها

| اکسید | $K_2O$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | MgO | CaO | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| درصد وزنی | ۱/۰۵ | ۰/۲۷ | ۰/٦٤ | ۲/۳۵ | ٦٤/۸۷ | ۳/٦ | ۵/۱۳ | ۲۲/۳۲ |

جدول۲ ترکیب شیمیایی آجرهای منیزیا کرومیتی به‌کار رفته در آزمون‌ها

| اکسید | CaO | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| درصد وزنی | ۱/۲ | ۳/۳ | ۳/۹ | ٤/۱ | ۲۰/٤ | ٦۷/۳ |

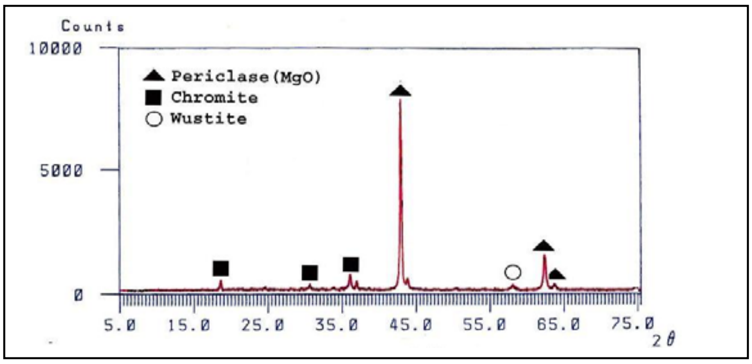
از روش (XRD, Philips) XRD با طول موج اشعه‌ی $CuK_\alpha$ برای تحلیل فازی مورد نیاز در این تحقیق استفاده شد. افزون بر این، از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL-30) برای تحلیل ریزساختاری، و از تجهیزات تحلیل‌گر این میکروسکپ (به‌روش EDX) برای بررسی چگونگی توزیع عناصر در فازها استفاده شد.

## نتایج و بحث

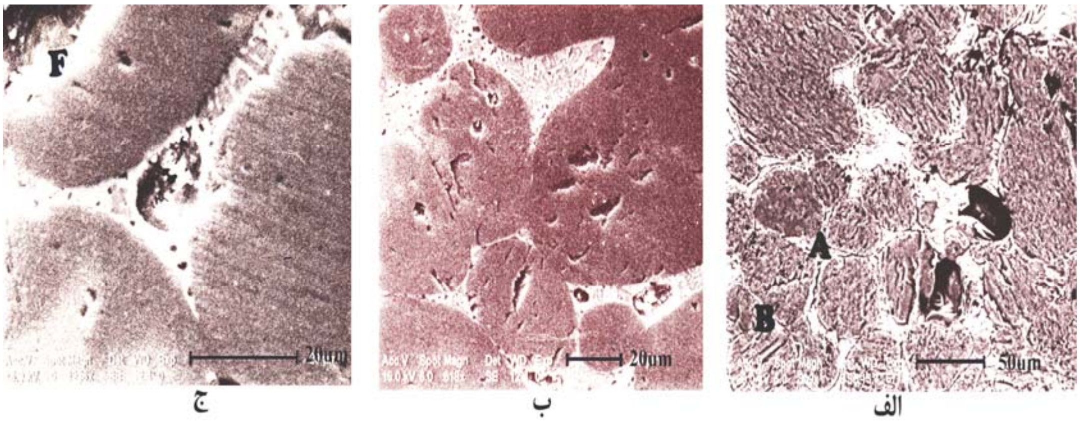
نتایج بررسی ترکیب شیمیایی آجر اولیه نشان داد که میزان اکسیدهای موجود در آن عبارتند از: ۸۱/۵٪MgO ، ۳/۵٪$Al_2O_3$ ، ۵/٤٪$Cr_2O_3$ ، ۲/۳٪CaO ، ۱/٦٪$SiO_2$ ، ۵/۳٪$Fe_2O_3$ ، و مجموع $Na_2O_3$ و $K_2O_3$ کم‌تر از ۱٪ [4، ۵] . فازهای شناسایی شده در دیرگداز منیزیا کرومیتی در شکل (۱) آورده شده است.

تصویرهای شکل (۲) ریزساختار دیرگداز مورد بررسی را قبل و بعد از آزمون خوردگی نشان می‌دهد. تحلیل فاز بین دانه‌ای در آجر اولیه، وجود فازهای سیلیکاتی کلسیم و منیزیم از جمله مونتی سیلیت CMS ($CaO.MgO.SiO_2$)، فورستریت $M_2S$ ($2MgO.SiO_2$)، دی کلسیم سیلیکات $C_2S$، مروینیت $C_3MS_2$ ($3CaO.MgO.2SiO_2$)، و نیز مگنزیوفرایت MF ($MgO.Fe_2O_3$) را در آن نشان می‌دهد. این نتایج نشان می دهند که فازهای سیلیکاتی عامل ایجاد پیوند در این آجرها می‌باشد، و به همین دلیل این آجرها اصطلاحاً منیزیا کرومیتی با پیوند سیلیکاتی هستند [۱]. همان‌طور که در شکل (الف-۲) دیده می‌شود، ریزساختار این دیرگدازها از دانه‌های سفید رنگ $Cr_2O_3$ و خاکستری رنگ MgO که توسط فازهای اتصالی CMS و $M_2S$ احاطه شده‌اند، تشکیل شده است. افزون بر این، تخلخل به‌صورت لکه‌های سیاه رنگ در ریزساختار قابل مشاهده است. مقایسه‌ی نتایج حاضر با نتایج بررسی‌های سایر محققین، تشخیص نوع این ریزساختار را تأیید می‌کند [7،۱].

ریزساختار دیرگداز مورد مطالعه با توجه مقادیر C/S نیز قابل بررسی است. در صورتی‌که نسبت C/S کم‌تر از ۰/۹٤ باشد، $CMS+MF+M_2S+CMS$ فازهای احتمالی در این دیرگداز خواهند بود [۱]. به‌نظر می‌رسد که همه‌ی فاز CMS که فازی حاوی سیلیس است، در بین دانه‌های MgO و $Cr_2O_3$ قرار می‌گیرد، زیرا سیلیس در منیزیا حل نشده و فازهایی که از آن تشکیل می‌شوند در مرز دانه‌ها قرار می‌گیرند، بنابراین ویژگی‌های آنها در تعیین رفتار دما بالای دیرگداز اهمیت بسیار زیادی خواهد داشت. افزون بر این، احتمال حضور فاز MF به‌علت حلالیت آهن در MgO، هم در داخل دانه‌ها (درون فاز پریگلاس) و هم در بین آن‌ها وجود دارد. فاز اسپینل MA با توجه به حلالیت آلومینا و منیزیا در یکدیگر، همانند MF عمل می‌کند[۱].




شکل ١ طیف اشعه ایکس دیرگداز (آجر) مورد استفاده در این تحقیق




شکل ٢ ریزساختار دیرگداز منیزیا کرومیتی قبل (الف) و بعد از انجام آزمون خوردگی (ب و ج)، در دمای $^{o}C$ ١٤٥٠

جدول ٣ فازهای شناسایی شده در محدوده‌ی نزدیک به سطح تماس آجر با کلینکر
پس از انجام آزمون خوردگی در دمای $^{o}C$ ١٤٥٠

| ردیف | ١ | ٢ | ٣ | ٤ | ٥ | ٦ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| نام فاز | MgO | $3CaO.MgO.2SiO_2$ | $CaMgSiO_4$(CMS) | $(Mg,Fe)(Al,Cr)_2O_4$ | $Mg(Al,Cr)O_4$ | Fe S |
| JCDS | ٤-٨٢٩ | ٢٦-١٠٦٤ | ١١-٣٥٣ | ٩-٣٥٣ | ٢٣-١٢٢١ | ٢٩-٧٢٤ |

پس از انجام آزمون خوردگی، دیده شد که می‌توان سطح مقطع آجر را به دو ناحیه‌ی جدا از هم تقسیم کرد. ناحیه‌ی اول منطقه‌ای است که دور از سطح تماس با کلینکر قرار داشته و ترکیب آن همانند ترکیب آجر اولیه می‌باشد. ناحیه‌ی دوم در محدوده‌ی نزدیک به سطح تماس آجر با کلینکر واقع است. شکل‌های (٢- ب) و (٢- ج) ریزساختار ماده‌ی دیرگداز را پس از آزمون خوردگی در دمای $^{o}C$ ١٤٥٠ نشان می‌دهند. در جدول ٣، فازهای شناسایی شده در دیرگداز منیزیت- کرومیتی در محدوده‌ی نزدیک به سطح تماس آجر با کلینکر (ناحیه‌ی دوم) به‌همراه شماره‌ی کارت (JCPDS) آن‌ها آورده شده است. تحلیل فازی نشان

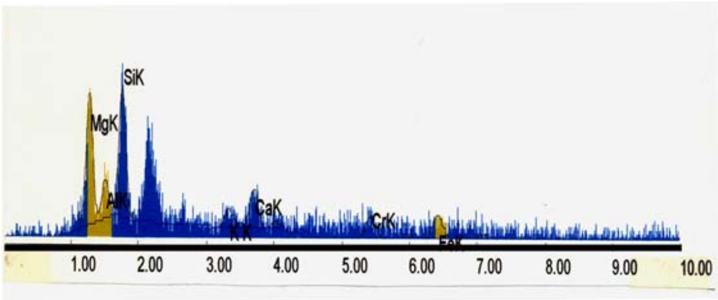
داد که مقادیر بسیار کمی (یا نزدیک به صفر) عامل پیوند فورستریت در ناحیه‌ی دوم وجود دارد. به‌نظر می‌رسد که یک فاز شیشه‌ای حاوی پتاسیم در منطقه‌ی مرزی دیرگداز با کلینکر وجود دارد که دانه‌های پریکلاز را مورد تهاجم قرار داده است. به این ترتیب، وجود مقدار زیادی ماده‌ی قلیایی در مرز مشترک آجر با پوشش باعث می‌شود که فاز مذاب در دمای کم‌تری در سیستم بوجود آمده و خوردگی تشدید شود.

تحلیل فاز بین دانه‌ای در ناحیه‌ی دوم سطح مقطع در شکل (۲)، نشان‌دهنده‌ی تشکیل فاز آلومینات کلسیم می‌باشد. با توجه به ترکیب آن در جدول (۳)، غنی بودن مذاب کلینکر از کلسیم، آهن و آلومینیم می‌تواند دلیل ایجاد فاز آلومینات کلسیم باشد. فاز آلومینات کلسیم $C1_2A_7$، به‌دلیل داشتن نقطه‌ی ذوب پایین، استحکام خمشی گرم در دمای $^{\circ}C$ ۱٤۰۰ را شدیداً کاهش می‌دهد [۸]. این فاز در حالت‌هایی که نسبت $CaO/SiO_2$ خیلی بزرگ‌تر از ۲ است، به‌وجود می‌آید [۱]. افزون بر این، فاز آلومینات کلسیم در آجرهای منیزیا اسپینلی که نسبت $CaO/SiO_2$ بالایی دارند نیز تشکیل می‌شود [۱۷].

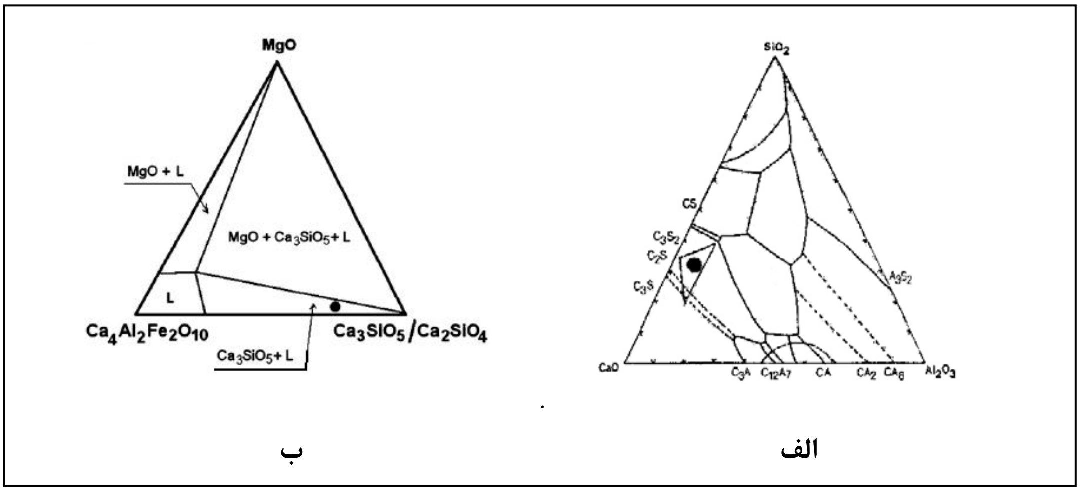
شکل (۳) تحلیل مرز دانه‌ای (فاز روشن) را که در شکل (۲–ج) علامت‌گذاری شده است، نشان می‌دهد. این تحلیل نمایان‌گر حضور فازهای $M_2S$ و MF می‌باشد. یافته‌های سایر محققان [۱۷] نیز مؤید این نکته بوده است که در دیرگدازهای منیزیا کرومیتی، فاز کرومیت هم توسط کلینکر مذاب و هم توسط قلیایی‌ها و سولفیدها تخریب می‌شود. فاز مایع کلینکر با تشکیل کرومات‌های اکسی کلسیم کرومیت، منیزیم فریت و کلسیم فریت، کرومیت را تخریب می‌کنند. حضور قلیایی‌ها نظیر $Na_2O$ و $K_2O$ در تماس با کرومیت، سبب تبدیل کروم ۳ ظرفیتی به کروم ٦ ظرفیتی می‌شود. اکسید کروم ٦ ظرفیتی به‌علت ماهیت سرطان‌زایی، همواره به‌عنوان یک ماده‌ی سمی در ضایعات کارخانه‌ها مطرح بوده است [۱،10،۱٤].

افزون بر مواد فوق، اکسید منیزیم آزاد و هماتیت نیز به‌وجود آمده و تهاجم شیمیایی شدیدتر می‌شود. بعد از نفوذ فاز مایع به داخل آجر سالم، قلیایی‌ها و سولفورهایی که سولفات قلیایی و کرومات را به‌وجود می‌آورند، استحکام، دیرگدازی و انبساط حرارتی شدیداً تغییر می‌کنند [11].

با توجه به نمودار سه‌تایی کلینکر (شکل ٤– الف)، فازهای $C_3A$ و $C_4AF$ در کلینکر وجود دارند. این فازها می‌توانند در دمای آزمون ($^{\circ}C$ ۱٤۰۰) و در تماس با آجرهای حاوی منیزیم، مطابق نمودار سه‌تایی شکل ٤– ب، به‌صورت فاز مایع وجود داشته باشند. در دیر گدازهای منیزیا کرومیتی، این فازها به‌درون آجر نفوذ کرده و با فازهای سیلیکاتی، مانند سیلیکات منیزیم، واکنش کرده و مایعی را به‌وجود می‌آورند که اسپینل مخلوط $FeO(Cr_2O_3,Al_2O_3)$ را به‌شدت مورد تهاجم قرار می‌دهد. نشان داده شده است که $C_2S$ در تماس با $C_3S$ می‌باشد، و این موضوع بیان‌گر این است که $C_2S$ از واکنش $C_3S$ با دیرگداز تشکیل شده است. $Cr_2O_3$ از درون آجر به سمت کلینکر حرکت کرده و با $\alpha$-$C_2S$ تشکیل یک محلول جامد را می‌دهد. این موجب تثبیت استحاله‌ی $\beta$–$\gamma$ می‌شود که با افزایش چسبیدن پوشش به آجر همراه است. در منطقه‌ی پشت فصل مشترک آجر با کلینکر، فاز سیلیکاتی موجود در بین دانه‌ها هم به طرف کلینکر و هم به درون آجر مهاجرت کرده و یک ناحیه‌ی متخلخل ایجاد می‌کنند. این ناحیه‌ی متخلخل در برابر ترک‌های حاصل از شوک حرارتی یا شوک‌های مکانیکی بسیار حساس است. میلارایت قهوه‌ای (Brown Millerite, $C_4AF$) با نقطه‌ی ذوب $^{\circ}C$ ۱٤۱۵، عامل اصلی تشکیل پوشش در این آجرها است [۱۷،11].




شکل ۳ طیف EDX حاصل از تحلیل ناحیه‌ی F (به شکل ۱- ج رجوع شود) که نشان‌دهنده‌ی حضور فازهای فورستیت $M_2S$ و مگنزیوفرایت MF می‌باشد




شکل ٤ نمودارهای سه‌تایی؛ الف): $SiO_2–CaO–Al_2O_3$ ، ب): $MgO-C_4A_2F_2-C_3S_5/C_2Si_4$، در محدوده دمایی ۱۳۹۵ $^oC$ تا ۱۷۹۰ $^oC$. محدوده‌ی ترکیب شیمیایی کلینکر در سیمان پرتلند، با علامت ● نشان داده شده است [14,15]

مشاهدات در این تحقیق نشان می‌دهد که با توجه به نحوه‌ی ارتباط آجرهای منیزیا کرومیتی با مذاب کلینکر، سیلیکات‌های کلسیم منیزیم به شکل فورستریت $M_2S$ و مونتی سیلیسیت CMS عامل ایجاد پیوند در این آجرها می‌باشند. هنگامی که این فازها در مجاورت فاز مذاب کلینکر در دمای ۱۲۰۰ $^oC$ تا ۱۲۵۰ $^oC$ قرار می‌گیرند [18,20]، CaO جای‌گزین MgO شده و عامل تشکیل پیوند، تحولی تدریجی از فورستریت $M_2S$ به مونتی سیلیت CMS و از آن به مروینیت $C_3MS_2$ و در نهایت، به بلایت $C_2S$ را تجربه می‌کند.

## نتیجه‌گیری

تخریب دیرگدازهای منیزیا کرومیتی در تماس با کلینکر به کمک نتایج آزمون شیمیایی سطح تماس بررسی شد. تحلیل ترکیب شیمیایی نشان داد که فاز کلینکر مذاب غنی از کلسیم، آهن و آلومینیم است. نفوذ مذاب کلینکر از میان مرز دانه‌ها و حفره‌های دیرگداز به درون آن، به‌عنوان سازوکار اضمحلال دیرگداز مورد مطالعه پیشنهاد شد. مشاهده‌ی تغییرات فازی در ترکیب و فازهای مربوط به این مناطق، وقوع

فرایند نفوذ را تأیید کرد. حرارت دادن در دمای ۱٤٥۰ ºC به‌مدت ۳ ساعت، منجر به ایجاد پوشش کلینکر بر روی دیرگدازهای منیزیا کرومیتی نشد. این واقعیت با توجه به نتایج به‌دست آمده در این تحقیق، به نسبت پایین $Al_2O_3$ به $Fe_2O_3$ و همچنین، مقادیر بسیار کم آهن و سیلیس در ترکیب دیرگداز منیزیا کرومیتی مورد مطالعه، نسبت داده شد.

## مراجع


۱. دیرگدازهای سرامیکی، دکتر زیارتعلی نعمتی، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۸۲).

2. ASTM C455 – 07, "Standard Classification of Chrome, Chrome-Magnesia, Magnesia-Chrome, and Magnesia Brick.", (2008).

3. "The Complete Technology Book on Bricks, Cement and Asbestos", NPCS Board of Consultants & Engineers, Publisher: Niir Project Consultancy Services, (2007).

4. Saeri M. R., Nemati Z.A., "Corrosion of Magnesia Chrome Refractory on Rotary Kilns", Proceeding of 48. *Internationales Feuerfest-Kolloquium, Aachen*, Germany, Sep. 28-29., pp. 174 (2005).

۵. ا. جسور خواجه، زیارتعلی نعمتی،"بررسی خوردگی و سایش دیرگدازهای منیزیا کرومیتی مصرفی در کوره دوار سیمان" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی مهندسی- دانشگاه تربیت مدرس. بهار (۱۳۷۷).

٦. زیارتعلی نعمتی، محمدرضا سائری و اسماعیل جسور "خوردگی، اکسیداسیون و احیاء سرامیکهای مهندسی"، مجموعه مقالات پنجمین کنگره ملی خوردگی، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی متالورژی، ٥٥٦ـ٥٤۳، (۱۳۷٦).

7. Yuan Z. F., Huang W. L. and Mukai K., "Local Corrosion of Magnesia–Chrome Refractories Driven by Marangoni Convection at the Slag–Metal Interface", *J. Coll. and Interf. Sci*. 253, pp. 211 (2002).

8. Hon M.H., Hsu C.C. and Wang M.C., "Corrosion of Magnesia–Chrome Brick in Molten MgO–$Al_2O_3$–$SiO_2$–CaO–$Fe_tO$ Slag", *Mater. Chem. and Phy*. 110, pp. 247 (2008).

9. Wang M.C., Hsu C.C. and Hon M.H., "The Reaction Between the Magnesia–Chrome Brick and the Molten Slag of MgO–$Al_2O_3$–$SiO_2$–CaO–$Fe_tO$ and the Resulting Microstructure", Ceram. Internat. 35, pp. 1501 (2009).

10. Jones P.T., et al, "A Study of Slag-infiltrated Magnesia-Chromite Refractories using Hybrid Microwave heating", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 22, pp. 903 (2002).

11. Brisbande M., "The Attack on Refractory in the Rotary Cement Kiln", Trans. Brit. Ceram. Soc., 59, pp. 237(1960).

12. Kozuka H. et.al., "New Kind of Chrome-free Bricks", Unitecer, 93 Congress proceeding, pp. 1027 (1993).

13. Ogata M. and Nakamura R., "Distribution and Properties of the Secondary Spinal in Magnesia-chrome Bricks", Unitecer, 95 Congress proceeding, pp. 380 (1995).

14. Serena S., Sainz M. A., Caballero A., "Corrosion Behavior of MgO/CaZrO3 Refractory Matrix by Clinker", *J. Euro. Ceram. Soc*. 24, pp. 2399 (2004).

15. Serena S., Sainz M. A., Caballero A. , "The System Clinker–MgO–CaZrO3 and its Application to the Corrosion Behavior of CaZrO3/MgO Refractory Matrix by Clinker", *J. Euro. Ceramic Soc*., 29,

pp. 2199 (2009).

16. Kingery W.D., "Introduction to Ceramics", John Wley & Sons, pp. 407 (1976).

۱۷. ف. پورداود، فرهاد گلستانیانی فرد، "اثر ریز ساختار بر کارآیی دیرگدازهای منیزیا-کرومتی در کوره های دوار سیمان"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مواد- دانشگاه علم و صنعت، اسفند (۱۳۷۵).

18. Rodríguez-Galiciab J.L., de Azaa A.H., Rendón-Angelesb J.C. and Pena P., "The Mechanism of Corrosion of MgO-$CaZrO_3$-Calcium Silicate Materials by Cement Clinker", *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, Issue 1, pp. 79 (2007).

19. Hon M.H., Hsu C.C. and Wang M.C., "Corrosion of Magnesia–chrome Brick in Molten MgO–$Al_2O_3$–$SiO_2$–CaO–FeO slag ", *Mater. Chem. and Phys.*, 110, Issues 2-3, pp. 247 (2008).

20. Hon M.H., Hsu C.C. and Wang M.C., "Reaction Between Magnesia–Chrome Brick/Slag Interface by Electric Furnace Static Slag Corrosion Test", *Mater. Trans*., *(The Japan Institute of Metals, JIM) 49* No.01, pp.107 (2008).